

08.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

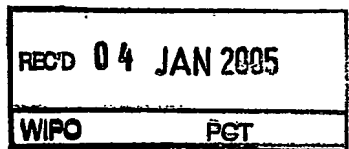
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 3 4 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 3 4 7 6]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

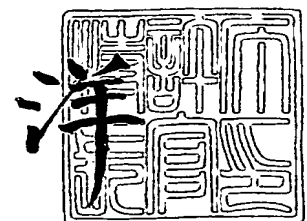


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 0390594904
【提出日】 平成15年12月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L101/16
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
 【氏名】 堀江 毅
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
 【氏名】 山田 心一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
 【氏名】 藤平 裕子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
 【氏名】 森 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
 【氏名】 野口 勉
【特許出願人】
 【識別番号】 000002185
 【氏名又は名称】 ソニー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100110434
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 勝
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 076186
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0011610

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも 1 種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも 1 種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

上記有機高分子化合物は、脂肪族ポリエステル樹脂、多糖類、ペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリアルキレングリコール、又はこれらのうち少なくとも 1 種を含む共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

上記脂肪族ポリエステル樹脂は、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリリンゴ酸、微生物合成ポリエステル、又はこれらのうち少なくとも 1 種を含む共重合体であることを特徴とする請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

上記多糖類は、セルロース、澱粉、キチン、キトサン、デキストラン、これらのうちいずれかの誘導体、又はこれらのうち少なくとも 1 種を含む共重合体であることを特徴とする請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

上記セルロースの誘導体は、エステル化セルロースであることを特徴とする請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

上記澱粉の誘導体は、エステル化澱粉であることを特徴とする請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

上記リン含有化合物は、有機リン化合物、リン単体、無機リン化合物のうち少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

上記加水分解抑制剤は、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、又はオキサゾリン化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも 1 種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有する樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形品。

【請求項 10】

少なくとも 1 種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも 1 種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有する樹脂組成物を成形してなる成形品を、構成要素として含むことを特徴とする電気製品。

【請求項 11】

上記構成要素は、筐体であることを特徴とする請求項 10 記載の電気製品。

【請求項 12】

少なくとも 1 種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも 1 種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを複合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物、成形品、電気製品、樹脂組成物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性を示す樹脂組成物、成形品、電気製品、樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から各種の合成樹脂材料が開発、提供され、種々の産業分野における使用量は年々増加し、生産量は年間1000万トン近くに及ぶ。その結果として、合成樹脂の廃棄量も増大し、その処理が大きな社会問題となっている。廃棄された樹脂をそのまま焼却処理することは、有害ガスが発生したり、大きな燃焼熱により焼却炉の損傷を起こしたりすることがあり、環境へ大きな負荷を与えることとなっている。

【0003】

これまでに知られている廃棄樹脂の処理方法としては、例えば熱分解や化学分解により廃棄樹脂を低分子化したものを焼却したり、埋め立てたりする方法がある。しかし、焼却処理は二酸化炭素の排出を伴うために、地球温暖化を招くおそれがある。また、焼却樹脂中に硫黄、窒素又はハロゲン等が含有されている場合には、焼却処理することは有害排出ガスによる大気汚染の一因になる。一方、樹脂を埋め立てる場合、現在用いられているほとんどの樹脂は、長期間分解されずにそのままの状態で残存するため、土壌汚染の原因になる。

【0004】

そこで、このような問題に対応するために、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度セルロース系エステル、微生物による天然ポリエステル、化学合成による脂肪族ポリエステル樹脂等が、生分解性のあるプラスチックとして、その製造、用途が検討されつつある。生分解性樹脂は、微生物等により生化学的に二酸化炭素及び水等に分解されるので、自然環境へ廃棄された場合においても容易に分解して低分子量化し、環境に対して無害な化合物に変化する。そのため、生分解性樹脂を使用することによって、廃棄に伴う地球環境に対する悪影響を低減させることができる。このような理由から、今までに日用雑貨品、衛生用品又は遊戯用品等を主とした使い捨て製品に対して実用化が進められている。

【0005】

上記のように、従来の生分解性樹脂は、自然環境への安全性の面では優れているが、樹脂を実際に使用する際の安全性の一つとして要求の高まっている難燃性については、既存の生分解性樹脂は十分なものではない。特に電気製品については、筐体等を生分解性樹脂で形成することにより回収後の処理を容易にしたいという要望はあるものの、電気製品の筐体として使用するためには、日本工業規格(JIS)やUL(Underwriter Laboratory)規格に定められている難燃規格を満たす必要があり、既存の生分解性樹脂では前記難燃規格に対応できていない。

【0006】

また、生分解性樹脂を例えば電気製品、電子機器等の筐体等の実用品に応用する場合は、上記難燃性と共に保存特性(高温高湿条件での耐久性)が要求される。例えば、携帯型のオーディオ商品では、30℃、相対湿度80%の条件で3～7年は強度等の物性が維持されることが必要である。

【0007】

そこで、生分解性樹脂に対して実用的な成形品に適した物性を持たせるため、さまざまな検討が行われている。例えば、生分解性ポリマーの代表例である脂肪族ポリエステル樹脂に対してガラス転移点が高いゴム的な性質を示す生分解性樹脂を適量ブレンドして生分解性及び成形性を向上する方法(例えば、特許文献1参照。)、脂肪族ポリエステル樹脂に対し炭酸カルシウム及び/又は炭酸マグネシウムを添加して機械的強度を向上する方法

(例えば、特許文献2参照。)、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸を熔融後、急冷固化し、結晶化度が50%未満の成形体とすることにより生分解性を向上させる方法(例えば、特許文献3参照。)等が提案されている。

【特許文献1】特開平3-290461号公報

【特許文献2】特開平4-146952号公報

【特許文献3】特開平4-325526号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述の特許文献1～3の生分解性樹脂からなる成形品は、主にフィルムや包装材料等に使用されることを想定しており、難燃性や保存特性等については充分でないという問題がある。

【0009】

そこで本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、例えば電気製品の筐体材料に要求されるような高い難燃性と、保存特性とを両立することができる樹脂組成物及びその製造方法、樹脂組成物の成形品、並びにこの成形品を用いた電気製品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、生分解性樹脂の物性改善について様々な検討を行った結果、生分解性樹脂に対して、難燃系添加剤を配合することで難燃性を改善しうることを見出した。難燃系添加剤としてはハロゲン系の難燃系添加剤が代表的であるが、ハロゲン系難燃系添加剤を含む生分解性樹脂を焼却処理するとハロゲンガスが発生し、このハロゲンガスを人体に無害なものとするために複雑な処理を必要とするという不都合がある。

【0011】

そこで、新規な難燃系添加剤について鋭意検討した結果、本発明者らは、分子中にリン原子を有するリン含有化合物が、生分解性樹脂と組み合わせたときに優れた難燃系添加剤として作用し、且つ環境に配慮した難燃系添加剤として利用可能であり、さらに加水分解抑制剤を含有させることで保存特性の改善も可能であるとの知見を得、本発明を完成させるに至った。

【0012】

すなわち本発明に係る樹脂組成物は、少なくとも1種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも1種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有することを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係る成形品は、少なくとも1種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも1種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有する樹脂組成物を成形してなることを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係る電気製品は、少なくとも1種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも1種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有する樹脂組成物を成形してなる成形品を、構成要素として含むことを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、少なくとも1種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも1種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを複合することを特徴とする。

【0016】

生分解性を示す有機高分子化合物に対してリン含有化合物を含有させることで、生分解

性を示す有機高分子化合物に高熱が付与された場合に脱水作用とチャー生成による熱遮蔽効果とが相乗して機能し、生分解性を示す有機高分子化合物に対して高い難燃性を付与することができる。

【0017】

また、加水分解を抑制する加水分解抑制剤を添加することにより、生分解性を示す有機高分子化合物の加水分解速度が遅延され、その結果、加水分解抑制剤無添加の場合に比べて、長期間にわたって高い機械的強度を保持することができる。このように、本発明の樹脂組成物は、生分解性を示す有機高分子化合物に対して特定の難燃系添加剤（リン含有化合物）と加水分解抑制剤とを含むので、難燃性及び保存特性の両者を満足することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、生分解性を示す有機高分子化合物と、これと組み合わせたときに高い難燃効果を発現するリン含有化合物と、加水分解抑制剤とを含むことにより、例えばUL規格のV-0からV-1の範囲を充足する極めて高い難燃性と、例えば電気製品の筐体として利用可能な程度の優れた保存特性とを両立し、しかも廃棄時の自然環境への悪影響が少ない樹脂組成物を提供することができる。

【0019】

また、本発明によれば、生分解性を示す有機高分子化合物と、これと組み合わせたときに高い難燃効果を発現するリン含有化合物と、加水分解抑制剤とを含む樹脂組成物を成形することにより、例えばUL規格のV-0からV-1の範囲を充足する極めて高い難燃性と、例えば電気製品の筐体として利用可能な程度の優れた保存特性とを両立し、しかも廃棄時の自然環境への悪影響が少ない成形品を提供することができる。

【0020】

また、本発明によれば、生分解性を示す有機高分子化合物と、これと組み合わせたときに高い難燃効果を発現するリン含有化合物と、加水分解抑制剤とを含む成形品を構成要素の一部とすることにより、例えばUL規格のV-0からV-1の範囲を充足する極めて高い難燃性と、長期間にわたる優れた保存特性とを両立し、しかも廃棄時の自然環境への悪影響が少ない電気製品を提供することができる。

【0021】

また、本発明によれば、例えば電気製品の筐体材料に利用可能な程度の高い難燃性及び保存特性を示し、且つ廃棄時の自然環境への悪影響が少ない樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明の樹脂組成物及びその製造方法、成形品並びに電気製品について詳細に説明する。

【0023】

本発明の樹脂組成物は、生分解性を示す有機高分子化合物と、難燃系添加剤として作用するリン含有化合物と、生分解性を示す有機高分子化合物の加水分解速度を調節する加水分解抑制剤とを含有するものである。ここで生分解性を示す有機高分子化合物（以下、「生分解性高分子化合物」と称することがある。）とは、使用後は自然界において微生物が関与して低分子化合物、すなわち最終的に水と二酸化炭素に分解する化合物（生分解性プラスチック研究会、ISO/TC-207/SC3）のことをいう。生分解性を示す有機高分子化合物としては、生分解性樹脂が好ましく、例えば生分解性を示す脂肪族ポリエステル樹脂、多糖類、ペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド若しくはポリアルキレングリコール等のいずれか、又は前記化合物の少なくともいずれかの一つを含む共重合体等が挙げられる。生分解性を示す有機高分子化合物としては、これらをそれぞれ単独で用いてもよく、また、それぞれの利点を得るためにこれらを併用してもよい。

【0024】

生分解性を示す有機高分子化合物の中でも、混合性や量産性に優れている生分解性を示す脂肪族ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ-L-乳酸(PLLA)、L-乳酸とD-乳酸とのランダム共重合体等のポリ乳酸、又はそれらの誘導体がより好ましい。もちろんその他の脂肪族ポリエステルに分類される、例えばポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジバート、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリコハク酸エステル、ポリシュウ酸エステル、ポリジグリコール酸ブチレン、ポリジオキサノン、微生物合成ポリエステル、これらのうち少なくとも1種を含む共重合体等も使用可能である。ここで、微生物合成ポリエステルとしては、3-ヒドロキシブチレート(3HB)、3-ヒドロキシバリレート(3HV)、又はその共重合体等が挙げられる。脂肪族ポリエステル樹脂としては、上述の化合物等を単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもかまわない。

【0025】

また、生分解性を示す有機高分子化合物としては、脂肪族ポリエステル樹脂に比べて高い耐熱性を有する多糖類を用いることもできる。樹脂組成物に含まれる多糖類としては、セルロース、澱粉、キチン、キトサン、デキストラン若しくはそれら誘導体のいずれか、又はそれらのうち少なくとも一つを含む共重合体等を挙げることができる。多糖類としては、上述の化合物等を単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもかまわない。また多糖類へは、熱可塑性を付与するために種々の可塑剤を添加することも可能である。

【0026】

上記セルロースの誘導体としては例えばエステル化セルロースを例示でき、具体的なエステル化セルロースとしては、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル、硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステル、及びポリカプロラクトングラフト化セルロースアセテート等のセルロースエステル誘導体等の少なくとも一つを含む共重合体等を例示できる。これらエステル化セルロースは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもかまわない。

【0027】

本発明で用いられるエステル化セルロースは、公知の方法に従って製造することができる。エステル化セルロースは、セルロースを完全にアセチル化した後、部分ケン化することで製造することができる。さらに製造したエステル化セルロースには、成形加工性を上げるために可塑剤の添加を行う。可塑剤としては、生分解性が良好で可塑効果の優れた可塑剤であれば、特に限定されないが、低分子量のエステル系可塑剤が好ましく、リン酸エステル又はカルボン酸エステル等がより好ましい。

【0028】

具体的なリン酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート(TPP)及びトリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等をあげることができる。

【0029】

また、具体的なカルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル、クエン酸エステル等を代表なものとしてあげることができる。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート、(DPP)及びジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)、O-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が含まれる。

【0030】

その他、カルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等、種々のトリメリットエステルが含まれる。

【0031】

また、グリコール酸エステルも使用でき、具体的には、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等がある。中でも、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレート等が好ましい。これらの可塑剤は単独で又は2種以上併用してもかまわない。

【0032】

化工澱粉である澱粉置換誘導体は、公知の方法に従って製造することができる。化工澱粉である澱粉置換誘導体の基本的な製造方法としては、エステル化であり、それらの反応により製造された澱粉エステルは、低置換度の水系反応エステル化澱粉（澱粉エステル）として、以前より知られている。（「澱粉科学ハンドブック」（1997年7月20日）（株）朝倉書店p550）また、高置換度の澱粉エステルに関しては、酸無水物をピリジン中でジメチルアミノピリジンやアルカリ金属を触媒として反応させる方法（“スターチケミストリー&テクノロジー”・ウィスラー著、Academic Press発行、p332～336）、酸無水物中で、アルカリ金属水酸化物水溶液を触媒として、100℃以上の高温で反応される方法（特表平5-508185号公報、Die Starke1972の3月号p73等参照）、更には、「ビニルエステルを使用して、非水有機溶媒中で反応させる方法」（特開平8-188601号公報参照）等が知られている。また、原料である澱粉に天然脂肪酸等を添加し、エーテル化、グラフト重合反応させ、化工澱粉である澱粉置換誘導体を得てもよい。さらに、これらの澱粉置換誘導体（澱粉エステル）に通常の熱可塑性プラスチック（熱可塑性樹脂）のような成形加工性（例えば、射出成形、押出し成形、延伸成形等）を持たせるために、可塑剤を添加してもよい。

【0033】

さらに、可塑剤を添加しないで、又は可塑剤少量使用で熱可塑化可能な澱粉置換誘導体（例えば、特開2000-159802号公報参照）であってもよい。上記内容は、同一澱粉分子上の反応性水酸基の水素が、炭素数6～24の長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基で置換されてなり（長鎖・短鎖炭化水素含有基がともにアシル基である場合を除く。）、長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、生分解性を保持しながら自己熱可塑性を有する澱粉置換誘導体についてのものである。

【0034】

澱粉エステル等の澱粉に添加される可塑剤としては、澱粉エステルと相溶性の高い可塑剤が好ましく、下記各種可塑剤（主としてエステル型）を使用可能である。例えばフタル酸エステル系では、ジメチル・ジエチル・ジブチル等のフタル酸エステル、及び、エチルフタロイルエチルグリコレート、ブチルフタロイルブチルグリコレート等、脂肪族エステル系では、オレイン酸、アジピン酸、ステアリン酸のメチル・エチル・ブチル・イソプロピル等、多価アルコールエステル系では、スークロールアセテート、ジエチルグリコールベンゾエート、トリアセチン（トリアセチルグリセリン）、トリプロピオニン（トリプロピオニルグリセリン）、アセチルジグリセリン等、オキシ酸エステルでは、アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル等、燐酸エステルでは、燐酸トリブチル、燐酸トリフェニル等、エポキシ可塑剤では、エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等、高分子系可塑剤では、各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等、これらの中で、特に、アセチルクエン酸トリエチル、エチルフタロイルエチルグリコレート、トリアセチン、トリプロピオニン等のエステル型可塑剤が好ましく使用される。

【0035】

上記ペプチドとしては、コラーゲン、カゼイン、フィブリン、ゼラチン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

上記ポリアミドとしては、例えばナイロン4、ナイロン2/ナイロン6共重合体等が挙げられる。

【0037】

さらに、低分子量では生分解性があるが、高分子量では生分解性の低い有機高分子化合物であっても、上記に例示した生分解性高分子化合物とのグラフト共重合等により生分解性が得られるようになるものであれば、本発明においてこれを用いることができる。そのような高分子量では生分解性の低い有機高分子化合物として、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリアクリル酸誘導体、ポリプロピレン、ポリウレタン等が挙げられる。また、これらの樹脂の分子量や末端基については、機械的な強度が得られれば、特に制限はない。

【0038】

本発明で用いられる生分解性を示す有機高分子化合物は、公知の方法に従って製造することができる。例えば、生分解性を示す脂肪族ポリエステルは、ラクチド法、多価アルコールと多塩基酸との重縮合、又は分子内に水酸基とカルボキシル基とを有するヒドロキシカルボン酸の分子間重縮合等の方法により製造することができるが、これらに限定されない。

【0039】

本発明では、分子中にリン原子を有するリン含有化合物を難燃系添加剤として用いる。分子中にリン原子を有するリン含有化合物は、樹脂等の高分子材料を主体として構成される添加対象材料に対して、混入や定着等により複合（添加）することができる。リン含有化合物を添加することにより、当該添加剤は難燃剤・安定剤・増量剤として機能し、本発明の添加対象材料である生分解性を示す有機高分子化合物に対して、例えば難燃性・安定性・増量性等を付与することができる。例えば添加対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合、脱水作用と、チャー生成による熱遮蔽効果とが相乗して機能して、添加対象材料に対して高い難燃性を付与することができる。具体的には、例えばUL94燃焼性試験にて評価したときに、V-0からV-1の範囲を充足する高い難燃性能を付与することが可能となる。

【0040】

リン含有化合物と生分解性高分子化合物とを組み合わせることにより、リン含有化合物と他の樹脂とを組み合わせた場合に比べてより高い難燃性を得ることができる。この理由としては、生分解性高分子化合物が分解する温度とリン含有化合物が難燃剤として作用する温度とが近く、生分解性高分子化合物とリン含有化合物とが混合しやすいためと考えられる。

【0041】

また、リン含有化合物は、生体の構成成分であるリンを含む化合物であるので、ハロゲン系難燃系添加剤等の既存の難燃系添加剤に比べて生態系へ与える影響も最小限で済むという利点もある。

【0042】

リン含有化合物としては、有機リン化合物、リン単体、無機リン化合物等を用いることができる。有機リン化合物には、モノマー型有機リン化合物、ポリマー型有機リン化合物等があり、モノマー型有機リン化合物には、有機ホスホン酸塩、有機ホスフィン酸塩、有機リン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィンオキシド、アルキル基及び/又はアリール基が置換していてもよい次亜リン酸エステル（例えば、9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等）、ホスホノカルボン酸エステル、含窒素リン酸エステル、酸性脂肪族リン酸エステルのアンモニウム塩、アミン含有化合物塩等が含まれる。上記リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル、芳香族リン酸エステル（リン酸トリフェニル等）、脂肪族-芳香族リン酸エステル等が挙

げられる。上記亜リン酸エステルとしては、芳香族亜リン酸エステル、脂肪族亜リン酸エステル、脂肪族-芳香族亜リン酸エステル等を例示することができる。

【0043】

上記有機リン化合物のうちポリマー型有機リン化合物としては、上記モノマー型有機リン化合物の縮合物、ヒドロキシル基を有するポリマー（フェノール樹脂等）のリン酸エステル、ポリホスフィニコカルボン酸エステル、ポリホスホン酸アミド、ホスファゼン化合物等を例示することができる。

【0044】

上記縮合物としては、例えば、レゾルシノールホスフェート類、ハイドロキノンホスフェート類、ピフェノールホスフェート類、ビスフェノールホスフェート類等を例示することができる。

【0045】

具体的なリン単体としては、例えば、赤リンを例示でき、無機リン化合物としては、例えば、ポリリン酸塩、リン酸塩、赤リンの表面処理化合物等を例示することができる。リン酸塩のリン酸としては、オルトリン酸、亜リン酸、ポリリン酸、ポリ亜リン酸（メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸等）等を例示することができる。リン酸塩の塩としては、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩等）、アルミニウム塩、アンモニウム塩、アミン塩等を例示することができる。

【0046】

なお、上記有機リン化合物、リン単体及び無機リン化合物には、有機リン酸又は無機リン酸と、金属との塩又はアミン含有化合物との塩等も含まれる。上記有機リン酸又は無機リン酸には、アルキル基及び／又はアリール基が置換していてもよい。また、リン含有化合物としては、上述の化合物のいずれかを単独、又は二種以上の組み合わせで用いることができる。

上記リン含有化合物の添加量は、当該リン含有化合物や、その他の難燃系添加剤、加水分解抑制剤、その他添加物等を樹脂に加えた最終組成物100重量部に対する、当該リン含有化合物中のリン原子の割合が20重量部以下となることが望ましい。上記添加量が上限を上回ると樹脂の機械的強度等の物性が得られない問題が発生する。

【0047】

本発明で用いる加水分解抑制剤は、生分解性高分子化合物の加水分解を抑制する添加剤等であれば、特に限定されない。生分解性高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤を含有することで、生分解性高分子化合物の加水分解速度が遅延され、その結果、長期にわたって高い機械的強度や衝撃強度等を維持することができるという高い保存特性を示す。

【0048】

具体的な加水分解抑制剤としては、例えば生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物が挙げられる。上記化合物を加えることで、生分解性高分子化合物中の活性水素量を低減させ、活性水素が触媒的に生分解性高分子鎖を加水分解することを防ぐことができる。ここで、活性水素とは、酸素、窒素等と水素との結合（N-H結合やO-H結合）における水素のことであり、かかる水素は炭素と水素の結合（C-H結合）における水素に比べて反応性が高い。より具体的には、生分解性高分子化合物中の例えばカルボキシル基： $-COOH$ 、水酸基： $-OH$ 、アミノ基： $-NH_2$ 、又はアミド結合： $-NHCO-$ 等における水素等が挙げられる。

【0049】

上記生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物としては、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、オキサゾリン系化合物等が適用可能である。特にカルボジイミド化合物は、生分解性高分子化合物と溶融混練でき、少量の添加で加水分解性をより抑制できるために好ましい。

【0050】

上記カルボジイミド化合物は分子中に一個以上のカルボジイミド基を有する化合物であり、ポリカルボジイミド化合物をも含む。上記カルボジイミド化合物の製造方法としては、例えば、触媒として、例えば、O, O-ジメチル-O- (3-メチル-4-ニトロフェニル) ホスホロチオエート、O, O-ジメチル-O- (3-メチル-4- (メチルチオ) フェニル) ホスホロチオエート、O, O-ジエチル-O-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イルホスホロチオエート等の有機リン系化合物、又は、例えばロジウム錯体、チタン錯体、タングステン錯体、パラジウム錯体等の有機金属化合物を用い、各種ポリマーイソシアネートを約70℃以上の温度で、無溶媒又は不活性溶媒（たとえば、ヘキサン、ベンゼン、ジオキサン、クロロホルム等）中で脱炭酸重縮合により製造する方法を挙げることができる。

【0051】

このカルボジイミド化合物に含まれるモノカルボジイミド化合物としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ナフチルカルボジイミド等を例示することができ、これらの中でも、特に工業的に入手が容易であるジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロピルカルボジイミドが好ましい。

【0052】

上記生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物であるイソシアネート化合物としては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート又は3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0053】

上記イソシアネート化合物は、公知の方法で容易に製造することができ、また市販品を適宜使用することができる。市販のポリイソシアネート化合物としては、コロネート（日本ポリウレタン製；水添ジフェニルメタンジイソシアネート）又はミリオネート（日本ポリウレタン製）等の芳香族イソシアネートアダクト体が適用可能である。なかでも、本発明にかかる組成物を熔融混練で製造する場合は、液状より固形物、例えばイソシアネート基をマスク剤（多価脂肪族アルコール、芳香族ポリオール等）でブロックしたポリイソシアネート化合物の使用が好ましい。

【0054】

上記生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物であるオキサゾリン系化合物としては、例えば、2, 2'-o-フェニレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス (4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス (4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス (4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス (4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン

ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、又は2, 2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)等が挙げられる。また、加水分解抑制剤は、上記化合物を単独で又は2種以上併用してもかまわない。

【0055】

加水分解抑制剤の種類や配合量等は、特に限定されないが、加水分解抑制剤の種類や配合量を適宜調整することにより成形品の生分解速度、ひいては機械的強度を調整することができるので、目的とする製品に応じて決定すればよい。

【0056】

本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、公知の方法を用いてよい。例えば、生分解性を示す有機高分子化合物に対し、上述の難燃系添加剤及び加水分解抑制剤を溶融混練することにより製造する方法が、好適な例として挙げられる。

【0057】

上記溶融混練による製造方法としては、生分解性を示す有機高分子化合物を溶融する前又は溶融する時、難燃系添加剤及び加水分解抑制剤を添加し、混合することにより行われる。このとき、難燃系添加剤及び加水分解抑制剤は同時に添加してもよいし、個別に添加してもよい。また、個別に添加する場合は、いずれを先に添加してもよい。また、生分解性を示す有機高分子化合物を溶融後、難燃系添加剤又は加水分解抑制剤のいずれかを添加し、混合したのち、得られた組成物を再び溶融し、加水分解抑制剤又は難燃系添加剤のいずれか残りの成分を添加し、混合する方法等も挙げられる。

【0058】

本発明にかかる樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、性能向上のための他の添加剤を適宜使用することができる。他の添加剤としては、例えば補強材、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等の他、滑剤、ワックス類、着色剤、結晶化促進剤、ドリップ防止剤、澱粉のような分解性を有する有機物等が挙げられるが、これらに限定されない。これら添加剤は、単独で又は2種以上併用してもかまわない。

【0059】

補強材としては、例えば無機フィラー、有機フィラー等のフィラー等が挙げられる。無機フィラーとしては、例えば炭素、二酸化珪素の他、アルミナ、シリカ、マグネシア、又はフェライト等の金属酸化微粒子、例えばタルク、マイカ、カオリン、ゼオライト、ウォラストナイト等の珪酸塩類、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、又はフラーレン等の微粒子等が挙げられる。また、無機フィラーとしては、ガラスマイクロビーズ、炭素繊維、チョーク、例えばノボキュライト(novoculite)のような石英、アスベスト、長石、雲母等が挙げられる。また、有機フィラーとしては、例えばエポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、又はテフロン(登録商標)樹脂が挙げられる。中でも、炭素、二酸化珪素が好ましい。ただし、補強材としては、上記に限定されず、汎用的に使用されている無機フィラー、有機フィラー等のフィラー等をいずれも使用できる。また、補強材は上記の材料を単独で又は2種以上併用してもかまわない。

【0060】

上記酸化防止剤としては、例えばフェノール系、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、又はキノリン系酸化防止剤等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のC₂₋₁₀アルキレンジオールビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のジ又はトリオキシC₂₋₄ア

ルキレンジオールービス [3- (3, 5-ジ-分岐C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、例えばグリセリントリス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等のC₃₋₈ アルカントリオールービス [3- (3, 5-ジ-分岐C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、例えばペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等のC₄₋₈ アルカントラオールテトラキス [3- (3, 5-ジ-分岐C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、例えば*n*-オクタデシル-3- (4', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール) プロピオネート、*n*-オクタデシル-3- (4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール) プロピオネート、ステアリル-2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6- (3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンムアミド)、3, 9-ビス {2- [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、又は1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール) プタン等が挙げられる。

【0061】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、又はN-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミン等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2-*t*-ブチルフェニル) フェニルホスファイト、トリス [2- (1, 1-ジメチルプロピル) -フェニル] ホスファイト、トリス [2, 4- (1, 1-ジメチルプロピル) -フェニル] ホスファイト、トリス (2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル) ホスファイト等のホスファイト化合物；トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-*p*-アニシルホスフィン、*p*-アニシルジフェニルホスフィン、*p*-トリルジフェニルホスフィン、ジ-*p*-アニシルフェニルホスフィン、ジ-*p*-トリルフェニルホスフィン、トリ-*m*-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリ-*o*-アニシルホスフィン、トリ-*p*-アニシルホスフィン、又は1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) プタン等のホスフィン化合物等が挙げられる。

ヒドロキノン系酸化防止剤としては、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン等が挙げられ、キノリン系酸化防止剤としては、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン等が挙げられ、イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられる。中でも、好ましい酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤（特に、ヒンダードフェノール類）、例えば、ポリオールーポリ [(分岐C₃₋₆ アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル) プロピオネート] 等が挙げられる。また酸化防止剤は、単独で又は2種以上使用してもかまわない。

【0062】

上記熱安定剤としては、例えばポリアミド、ポリ-β-アラニン共重合体、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、メラミン、シアノグアニジン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合体等の塩基性窒素含有化合物等の窒素含有化合物；有機カルボン酸金属塩（ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等）、金属酸化物（酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム等）、金属水酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等）、金属炭酸塩等のアルカリ又はアルカリ土類金属含有化合物；ゼオライト；又はハイドロタルサイト等が挙げられる。特に、アルカリ又はアルカリ土類金属含有化合物（特にマグネシウム化合物やカルシウム化合物等のアルカリ土類金属含有化合物）、ゼオライト、又はハイドロタルサイト等が好ましい。また熱安定剤は単独で又は2種以上使用してもかまわない。

【0063】

上記紫外線吸収剤としては、従来公知のベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、サリチレート系又はシュウ酸アニリド系等が挙げられる。例えば、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシメトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシオクトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシドデシロキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシベンジロキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2,2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2,2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシメトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、又は[2,2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシオクトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。また紫外線吸収剤は、単独で又は2種以上使用してもかまわない。

【0064】

上記滑剤としては、例えば、流動パラフィン等の石油系潤滑油；ハロゲン化炭化水素、ジエステル油、シリコン油、フッ素シリコン等の合成潤滑油；各種変性シリコン油（エポキシ変性、アミノ変性、アルキル変性、ポリエーテル変性等）；ポリオキシアルキレングリコール等の有機化合物とシリコンとの共重合体等のシリコン系潤滑性物質；シリコン共重合体；フルオロアルキル化合物等の各種フッ素系界面活性剤；トリフルオロ塩化メチレン低重合体等のフッ素系潤滑物質；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等のワックス類；高級脂肪族アルコール、高級脂肪族アミド、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸塩、又は二硫化モリブデン等が挙げられる。これらの中でも、特に、シリコン共重合体（樹脂にシリコンをブロックやグラフトにより重合させたもの）の使用が好ましい。シリコン共重合体としては、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリブチラル系樹脂、メラミン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂又はポリビニルエーテル系樹脂等に、シリコンをブロック又はグラフト重合させたものであればよく、シリコングラフト共重合体を用いるのが好ましい。これらの潤滑物質は、単独で又は2種以上併用してもかまわない。上記ワックス類としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、ミクロクリスタリンワックス、モンタンワックス、脂肪酸アミド系ワックス、高級脂肪族アルコール系ワックス、高級脂肪酸系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、カルナウバワックス、ライスワックス等が挙げられる。これらのワックス類は単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ併用されてもよい。

【0065】

上記着色剤としては、無機顔料、有機顔料又は染料等が挙げられる。無機顔料としては、例えばクロム系顔料、カドミウム系顔料、鉄系顔料、コバルト系顔料、群青、又は紺青

等が挙げられる。また、有機顔料や染料の具体的な例としては、例えばカーボンブラック；例えばフタロシアニン銅のようなフタロシアニン顔料；例えばキナクリドンマゼンタ、キナクリドンレッドのようなキナクリドン顔料；例えばハンザイエロー、ジスアゾイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントレッド、ナフトールレッドのようなアゾ顔料；例えばスピリットブラックSB、ニグロシンベース、オイルブラックBWのようなニグロシン染料、オイルブルー、ピグメントイエロー、ピグメントブルー、ピグメントレッド等又はアルカリブルー等が挙げられる。また着色剤は単独で又は二種以上使用してもかまわない。

上記結晶化促進剤としては、例えば、p-tert-ブチル安息香酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等の有機酸塩類；例えば炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク等の無機塩類；例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物等が挙げられる。これらの結晶化促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0066】

ドリッピング防止剤としては、例えばフッ素樹脂やフェノール系樹脂等の熱硬化性樹脂等を用いることができる。フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等のフッ素含有モノマーの単独又は共重合体；上記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、(メタ)アクリレート等の共重合性モノマーとの共重合体が含まれる。これらのドリッピング防止剤は、単独で又は2種以上使用してもかまわない。

本発明にかかる樹脂組成物に対し、公知の処理を行ってもよい。たとえば、本発明にかかる樹脂組成物中の生分解性高分子化合物の加水分解を抑制するために、本発明にかかる樹脂組成物に対し、活性エネルギー線を照射させてもよい。

【0067】

上記活性エネルギー線源としては、例えば電磁波、電子線又は粒子線及びこれらの組み合わせが挙げられる。電磁波としては、紫外線(UV)、エックス線等が挙げられ、粒子線としては、陽子、中性子等の素粒子の線が挙げられる。中でも特に、電子加速器の使用による電子線照射が好ましい。

【0068】

上記活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。例えば、UV照射装置、電子加速器等が挙げられる。照射線量及び照射強度としては、本発明にかかる樹脂組成物において、効果的に生分解性高分子化合物の加水分解を遅延する範囲であれば、とくに限定されない。例えば、電子線の場合、加速電圧が、約100～5000kV程度が好ましく、照射線量としては、約1kGy程度以上であることが好ましい。

【0069】

本発明にかかる樹脂組成物を成形して得られる成形品は、種々の用途に応用可能である。成形品の成形方法としては、例えば、圧空成形、フィルム成形、押出成形又は射出成形等が挙げられ、中でも特に射出成形が好ましい。より具体的には、押出成形は、常法に従い、例えば単軸押出機、多軸押出機、タンデム押出機等の公知の押出成形機を用いて行うことができる。また、射出成形は、常法に従い、例えばインラインスクリュ式射出成形機、多層射出成形機、二頭式射出成形機等の公知の射出成形機にて行うことができる。また、本発明の樹脂組成物を成形して成形品を製造する方法としては、特に限定されず、公知の成形方法をいずれも利用できる。

【0070】

このように、生分解性を示す有機高分子化合物と、これと組み合わせたときに高い難燃効果を発現するリン含有化合物と、加水分解抑制剤とを含むことにより、例えばUL燃焼性試験にて評価したときにV0からV1の範囲を充足する極めて高い難燃性と、例えば電気製品の筐体として利用可能な優れた保存特性とを両立することができる。

【0071】

また、本発明の樹脂組成物からなる成形品は、生体に対して安全な成分である生分解性樹脂を主体とし、また、自然環境中で容易に分解されるので、廃棄時や廃棄後の環境への悪影響を低減することができる。また、本発明で用いられる難燃系添加剤は、高い難燃性を示すとともに、廃棄後にはリン、水、二酸化炭素等の生体や地球環境に対して安全な成分に分解するため、周辺環境や人体に悪影響を及ぼすおそれがない。このため、このような成形品を電気製品の筐体や梱包材料に適用することで、既存の合成樹脂や生分解性樹脂等を用いる場合に比べて、十分な環境配慮を実現することができる。

【0072】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形品は、これまで生分解性樹脂の適用が困難であった例えば以下のような電気製品の一部に適用されて好適である。具体的な電気製品としては、例えばDVD（デジタルバーサタイルディスク）プレーヤー、CD（コンパクトディスク）プレーヤー、MD（ミニディスク）プレーヤー、アンプ等の据置型のAV機器、スピーカー、車載用AV/IT機器、電子書籍を含めたPDA、ビデオデッキ、プロジェクター、テレビ受信機器、モニター、デジタルビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、プリンター、ラジオ、ラジカセ、システムステレオ、マイク、ヘッドフォン、キーボード、ヘッドフォンステレオ、携帯型CDプレーヤー、携帯型MDプレーヤー、いわゆるシリコンオーディオプレーヤー等の携帯型音楽機、冷蔵庫、洗濯機、エアコン、パソコン及びパソコン周辺機器、据え置き型のゲーム機器、携帯型ゲーム機器、携帯電話、電話機、ファクシミリ、コピー機、エンターテインメントロボット等が挙げられ、本発明の成形品はこれら電気製品の筐体として利用することができる。また、本発明の成形品は、電気製品の筐体等だけでなく、電気製品を構成する部品、構成材等の他の構成要素にも使用できる。本発明の樹脂組成物を成形してなる成形品を電気製品の構成要素とすることで、この電気製品は、十分な難燃性及び保存特性を示すとともに、生分解性を示すことから合成樹脂に比べて廃棄時及び廃棄後に自然環境に与える悪影響を軽減することができる。

【0073】

また、本発明の樹脂組成物からなる成形品の用途は、この限りではなく、生分解性を示すことから日用雑貨品、衛生用品又は遊戯用品等を主とした使い捨て製品はもちろん、梱包材、自動車用途、工業製品用途等のあらゆる用途に適用可能である。

【実施例】

【0074】

以下に、本発明の実施例について詳細に述べるが、本発明はこれに限定されないことは言うまでもない。

【0075】

<実験1>

先ず、生分解性を示す有機高分子化合物として、脂肪族ポリエステル樹脂を用いる場合について検討する。

【0076】

(試料の調製)

生分解性を示す脂肪族ポリエステル樹脂として、(A1)ポリ乳酸に属するレイシア(H100J、三井化学社製)、及び(A2)ポリブチレンサクシネートに属するビオノーレ(#1020、昭和高分子社製)、(B)加水分解抑制剤(カルボジライトH MV-8 CA、日清紡績社製)、各種難燃系添加剤(C1;リン酸トリフェニル、味の素ファインテクノ社製、C2;縮合リン酸エステル、第八化学工業社製、C3;ホスフィン酸塩、クラリアントジャパン社製、C4;ポリリン酸アンモニウム、クラリアントジャパン社製)を用いた。A、B、Cの混合には熔融混練法を用いた。

【0077】

混練条件としては、混練機としてミニマックスミックスルーダ(東洋精機社製)を使用し、ノズル温度を170~175℃、トルクを4~6kg、滞留時間を3秒以内とし、混練により樹脂に対して添加剤を添加した。得られた樹脂複合体は粉碎した後に、170

℃で 300 Kg/cm^2 のプレスを行い、厚さ 1.0 mm の板材に成形し、 $12.7\text{ mm} \times 127\text{ mm}$ のサイズに切り出して測定試験片とした。実施例 1～実施例 7 及び比較例 1～比較例 5 の試験片の組成を下記表 1 に示す。

【0078】

以上のように作製された実施例 1～実施例 7 及び比較例 1～比較例 5 の試験片について、以下のように燃焼試験及び保存試験を行い、難燃性及び保存特性の評価を行った。

【0079】

(燃焼試験)

垂直燃焼試験は、上記試験片を用いて、UL 94 燃焼性試験 V-0～V-2 に準じて行った。その方法を以下に述べる。

【0080】

各試料を上端から 6.4 mm のところで縦軸を垂直にして、リング・スタンドのクランプで保持し、試料の下端から 9.5 mm 下にバーナーの先端が、また、 305 mm 下に乾燥した外科用脱脂綿の水平層が広がるようにする。水平層を作るためには、親指と人差し指で綿のかたまりから約 $12.7\text{ mm} \times 25.4\text{ mm}$ ほどの小片をちぎり取り、指で薄く広げて 50.8 mm 平方で、自然の厚さが 6.4 mm になるようにする。

【0081】

バーナーを試料から離れた位置におき、点火し、高さ 19 mm の青い炎が出るように調節する。炎はガスの供給量とバーナーの空気口を調節して、先ず高さ 19 mm の先の黄色い青い炎が出るようにし、その後、空気の量を調整してゆき、先の黄色い炎がなくなるようにする。炎の高さをもう一度測り、必要に応じて調節する。

【0082】

試験炎を試験試料の下端の中心にあて、 10 秒間そのまま継続する。そして炎を少なくとも 152 mm 離して、試料が炎を出して燃える時間を記録する。試料の炎が消えたら、直ちに試験炎を再び試料の下端に当てる。そして 10 秒後に再び炎を離して、有炎および無炎の燃焼時間を記録する。目視による有炎と無炎とを識別するのが難しいときは、外科用綿をその疑問箇所 contacts させる。綿が着火すれば有炎である。各接炎中に、試料から融解又は有炎物質が滴下するときは、その接炎中にバーナーを 45 度の角度まで傾斜させ、さらにまた試料の 12.7 mm の面のいずれか一方からごく少し遠ざけて、バーナー管の中に材料が滴下するのを避けてもよい。もし試料から融解又は有炎物質が滴下したり、試験中に燃え続けたりするときは、バーナーを手持ちにして、接炎中は試料の下端とバーナー管の先端との間に 9.5 mm の間隔を保持しなければならない。全ての融解材料の滴下は無視できるものとし、試料の中央に接炎しなければならない。

【0083】

そして、94 V-1 認定材料、すなわち 94 V-1 と認定される材料は下記の条件に適合しなければならない。

- (a) 全ての試料は、毎回炎を当てた後、 30 秒以上炎を出して燃焼しないこと。
- (b) 各組 5 枚の試料に合計 10 回の接炎を行い、炎を出して燃焼する時間の合計が 250 秒を超えないこと。
- (c) 全ての試料は、有炎又は無炎の燃焼が支持クランプまで達しないこと。
- (d) 試料から物質が滴下することにより 305 mm 下にある乾燥した外科用脱脂綿を着火しないこと。
- (e) 全ての試料は第 2 回目に炎を遠ざけた後、 60 秒以上無炎の燃焼を続けないこと。

【0084】

(保存試験)

本発明による高い難燃性を有する成形品は、生分解性を有しているとはいえ、成形品として電気機器の筐体等に用いるために、ある程度の保存性が求められる。その評価として、高温高湿下での保存性の評価を行った。評価は、各試料を温度 80°C 、相対湿度 80% の状態で 100 時間保存し、その後の形状、高分子の分子量の測定を行うことで求めた。試験片は上記燃焼試験と同じ試験片を用い、形状に問題がなく、評価前からの分子量維持

率が80%を確保したものを○、確保できなかったものを×とした。分子量の評価はGPC (Gel Permeation Chromatography) 法にて行った。実施例1～実施例7及び比較例1～比較例5の燃焼試験及び保存試験の結果を下記表1に示す。なお、以下表中、「UL94V-1;○」は、94V-1認定材料であることを示し、「UL94V-1;×」は、94V-1認定材料でないことを示す。

【0085】

【表1】

	(A1)ポリ乳酸 (重量部)	(A2)ポリブタジエン (重量部)	(B)加水分解抑制剤 (重量部)	(C1)リン酸トリフェニル (重量部)	(C2)縮合リン酸エステル (重量部)	(C3)ホスフィン酸塩 (重量部)	(C4)ポリリン酸アンモニウム (重量部)	UL94V-1	保存性
実施例1	100	40	10	60	-	-	-	○	○
実施例2	100	40	10	-	60	-	-	○	○
実施例3	100	40	10	-	-	30	-	○	○
実施例4	100	40	10	-	-	60	-	○	○
実施例5	100	40	10	-	-	-	60	○	○
実施例6	100	40	10	10	-	50	-	○	○
実施例7	100	40	10	-	10	50	-	○	○
比較例1	100	40	10	-	-	-	-	×	○
比較例2	100	40	-	60	-	-	-	○	×
比較例3	100	40	-	-	60	-	-	○	×
比較例4	100	40	-	-	-	60	-	○	×
比較例5	100	40	-	-	-	-	60	○	×

【0086】

表1から、生分解性を示す脂肪族ポリエステル(A1及びA2)と、加水分解抑制剤(B)と、リン含有化合物である難燃系添加剤(C1～C4の少なくとも1種)とを含む実施例1～実施例7は、UL94V-1規格を満足するという高い難燃性を示し、且つ保存特性も良好であった。これに対して、リン含有化合物を含まない比較例1はUL94V-1規格を充足せず、また、(B)加水分解抑制剤を含まない比較例2～比較例5は実施例1に比べて保存特性が損なわれていた。以上の実験1の結果から、生分解性を示す脂肪族ポリエステル樹脂にリン含有化合物及び加水分解抑制剤を配合することで、難燃性と保存特性との両立が可能であることがわかった。

【0087】

＜実験2＞

次に、生分解性を示す有機高分子化合物として、多糖類を用いる場合について検討する。

【0088】

(試料の調製)

実験2では、生分解性を示す脂肪族ポリエステル樹脂に代えて、多糖類である(A3)アセチルセルロース(360E-16、ダイセルファインケム社製)、及び(A4)エステル化澱粉(CPR-3M、日本コーンスターチ社製)を用いた。(B)加水分解抑制剤、各種難燃系添加剤(C)については、実験1で用いたものと同様である。

これら原料を実験1と同様にして、混練し、実施例8～実施例21及び比較例6～比較例13の測定試験片を作製した。実施例8～実施例21及び比較例6～比較例13の試験片の組成を下記表2に示す。

【0089】

これら実施例8～実施例21及び比較例6～比較例13の試験片について、実験1と同様に燃焼試験及び保存試験を実施した。燃焼試験及び保存試験の結果を下記表2に示す。

【0090】

【表 2】

	(A3)アセチルセルロース (重量部)	(A4)エステル化澱粉 (重量部)	(B)加水分解抑制剤 (重量部)	(C1)リン酸トリフェニル (重量部)	(C2)縮合リン酸エステル (重量部)	(C3)ホスフィン酸塩 (重量部)	(C4)ポリリン酸アンモニウム (重量部)	UL94V-1	保存性
実施例8	100	-	10	50	-	-	-	○	○
実施例9	100	-	10	-	50	-	-	○	○
実施例10	100	-	10	-	-	30	-	○	○
実施例11	100	-	10	-	-	50	-	○	○
実施例12	100	-	10	-	-	-	50	○	○
実施例13	100	-	10	10	-	40	-	○	○
実施例14	100	-	10	-	10	40	-	○	○
実施例15	-	100	10	50	-	-	-	○	○
実施例16	-	100	10	-	50	-	-	○	○
実施例17	-	100	10	-	-	30	-	○	○
実施例18	-	100	10	-	-	50	-	○	○
実施例19	-	100	10	-	-	-	50	○	○
実施例20	-	100	10	10	-	40	-	○	○
実施例21	-	100	10	-	10	40	-	○	○
比較例6	100	-	-	50	-	-	-	○	×
比較例7	100	-	-	-	-	50	-	○	×
比較例8	100	-	-	-	-	-	50	○	×
比較例9	100	-	10	-	-	-	-	×	○
比較例10	-	100	-	50	-	-	-	○	×
比較例11	-	100	-	-	-	50	-	○	×
比較例12	-	100	-	-	-	-	50	○	×
比較例13	-	100	10	-	-	-	-	×	○

【0091】

表2から、生分解性を示す多糖類であるアセチルセルロース(A3)と、加水分解抑制剤(B)と、リン含有化合物である難燃系添加剤(C1~C4の少なくとも1種)とを含む実施例8~実施例14は、UL94V-1規格を満足するという高い難燃性を示し、且つ保存特性も良好であった。これに対して、リン含有化合物を含まない比較例9は、UL94V-1規格を充足せず、また、(B)加水分解抑制剤を含まない比較例6~比較例8は実施例8~実施例14に比べて保存特性が損なわれていた。

【0092】

また、生分解性を示す多糖類としてエステル化澱粉(A4)を用いた場合も、アセチルセルロース(A3)と同様に、エステル化澱粉(A4)と加水分解抑制剤(B)とリン含有化合物である難燃系添加剤(C1~C4の少なくとも1種)との全てを含むとき(実施例15~実施例21)に、UL94V-1規格を満足するという高い難燃性を示し、且つ保存特性も良好であった。これに対して、リン含有化合物を含まない比較例13は、UL94V-1規格を充足せず、また、(B)加水分解抑制剤を含まない比較例10~比較例12は実施例15~実施例21に比べて保存特性が損なわれていた。

【0093】

以上の実験2の結果から、生分解性を示す多糖類にリン含有化合物及び加水分解抑制剤を配合することで、難燃性と保存特性との両立が可能であることがわかった。

【書類名】 要約書

【課題】 例えば電気製品の筐体材料に要求されるような高い難燃性と、保存特性とを両立することができる。

【解決手段】 少なくとも 1 種の生分解性を示す有機高分子化合物と、リン含有化合物を含有する難燃系添加剤と、少なくとも 1 種の上記有機高分子化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有する。脂肪族ポリエステル樹脂は、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリリンゴ酸、微生物合成ポリエステル、又はこれらのうち少なくとも 1 種を含む共重合体であり、多糖類は、セルロース、澱粉、キチン、キトサン、デキストラン、これらのうちいずれかの誘導体、又はこれらのうち少なくとも 1 種を含む共重合体である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 3 4 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社